

Gas sensor for determining reducing gases in gas mixtures

Patent Number: DE19824316
Publication date: 1999-12-16
Inventor(s): HAEFELE EDELBERT (DE)
Applicant(s): HERAEUS ELECTRO NITE INT (BE)
Requested Patent: ☐ DE19824316
Application Number: DE19981024316 19980602
Priority Number(s): DE19981024316 19980602
IPC Classification: G01N27/419
EC Classification: G01N27/417
Equivalents:

Abstract

The layer structure contains a layer (8) made of oxygen-storage material which absorbs oxygen whilst $\lambda > 1$ and releases oxygen when $\lambda \leq 1$. Gas sensor for determining reducing gases in gas mixtures, especially hydrocarbons and/or carbon monoxide in waste gases from λ -regulated combustion plants comprises a layer structure containing an electrochemical solid body chain in the form of a potentiometric and/or amperometric measuring element as pump cell. The layer structure contains a layer (8) made of oxygen-storage material which absorbs oxygen whilst $\lambda > 1$ and releases oxygen when $\lambda \leq 1$. An Independent claim is also included for a process for controlling the gas sensor.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 24 316 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
G 01 N 27/419

⑲ Aktenzeichen: 198 24 316.2
⑳ Anmeldetag: 2. 6. 98
㉑ Offenlegungstag: 16. 12. 99

DE 198 24 316 A 1

⑦ Anmelder:
Heraeus Electro-Nite International N.V., Houthalen,
BE

⑦A Vertreter:
Kühn, H., Pat.-Ass., 63450 Hanau

⑦B Erfinder:
Häfele, Edelbert, Dr., 76228 Karlsruhe, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤A Gassensor zur Bestimmung von reduzierenden Gasen in Gasgemischen

⑤B Die Erfindung betrifft einen Gassensor zur Bestimmung von reduzierenden Gasen in Gasgemischen, insbesondere von HC und/oder CO in Abgasen von λ -geregelten Verbrennungsanlagen, mit einem Schichtaufbau, der eine elektrochemische Festkörperkette in Form eines potentiometrischen und/oder eines amperometrischen Meßelementes mit einer Pumpzelle enthält, wobei für den Gassensor ein Schichtaufbau gewählt wird, der eine Schicht aus sauerstoffspeicherndem Material aufweist, das bei $\lambda < 1$ Sauerstoff an die Meßzelle abgibt und bei $\lambda \geq 1$ Sauerstoff zur Speicherung aufnimmt. Mit dem erfindungsgemäßen Sensor ist es möglich, entweder mit Pumpzellen geringer Pumpleistung auszukommen oder, bei völligem Verzicht auf eine Pumpzelle, mit wenig Aufwand eine präzise Messung von reduzierenden Gasen auch im Bereich des stöchiometrischen Luft/Kraftstoffverhältnisses λ durchzuführen, wobei λ zwischen 0,9 und 1,6 liegt.

DE 198 24 316 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Gassensor zur Bestimmung von reduzierenden Gasen in Gasgemischen, insbesondere von H₂, CO in Abgasen von λ -geregelten Verbrennungsanlagen, mit einem Schichtaufbau, der eine elektrochemische Festkörperkette in Form eines potentiometrischen und/oder eines amperometrischen Meßelementes mit einer Pumpzelle enthält.

Ein gattungsgemäßer Gassensor ist beispielsweise aus DE 43 11 849 bekannt. Der Gassensor wird hierbei von einer Meßzelle mit potentiometrischer Beschaltung gebildet. Da die potentiometrische Meßzelle nur bei Sauerstoffüberschuß eindeutige Meßsignale erzeugt, ist in unmittelbarer Nähe der Meßelektrode eine O₂-Pumpzelle platziert, um auch bei Sauerstoffdefizit in der Gasphase ($\lambda < 1$) an der Meßelektrode einen Sauerstoffüberschuß zu erzeugen. Die Deckschicht der O₂-Pumpzelle weist zusätzlich eine Öffnung auf, die den Diffusionswiderstand reduziert. Der Sensor ist aus keramischen Folien aufgebaut, die in Laminattechnik zusammengefügt und gemeinsam gesintert werden. Die einzelnen Folien unterscheiden sich vom Material her (z. B. ZrO₂ und Al₂O₃), was, aufgrund unterschiedlichem Ausdehnungsverhalten, eine besonders sorgfältige Prozeßführung beim Laminieren und Sintern verlangt. Die Abmessungen der Diffusionsöffnung sowie die Porosität des Diffusionskanals, als entscheidende Größen für die Funktionsfähigkeit des Sensors, sind nur mit aufwendigen Methoden reproduzierbar herstellbar. Die elektrische Beschaltung der Pumpzellen ist überdies recht aufwendig und kostenintensiv und schließlich ist bei Pumpzellen mit hoher Pumpleistung eine starke Alterung zu beobachten. Um hohe Pumpleistungen einzustellen, werden hohe Temperaturen benötigt, die jedoch in der Regel deutlich über der optimalen Temperatur für die Messung liegen. In DE 43 11 851 A1 wird daher ein Sensor vorgeschlagen, der für die Pumpzelle und das Meßelement unterschiedliche Temperaturzonen aufweist, was eine aufwendige Konstruktion darstellt.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung einen Gassensor anzugeben, der entweder mit Pumpzellen geringer Pumpleistung auskommt oder bei völligem Verzicht auf eine Pumpzelle mit wenig Aufwand eine präzise Messung von reduzierenden Gasen auch im Bereich des stöchiometrischen Luft/Kraftstoffverhältnisses λ möglich macht, wobei λ zwischen 0,9 und 1,6 liegt.

Die vorstehende Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst, wobei für den Gassensor ein Schichtaufbau gewählt wird, der eine Schicht aus sauerstoffspeicherndem Material aufweist, das bei $\lambda < 1$ Sauerstoff an die Meßzelle abgibt und bei $\lambda \geq 1$ Sauerstoff zur Speicherung aufnimmt.

Der Gassensor weist neben dem erfindungsgemäßen Schichtaufbau gattungsgemäß eine elektrochemische Festkörperkette mit einem potentiometrischen und/oder amperometrischen Meßelement auf. Das amperometrische Meßelement wird auch als Pumpzelle bezeichnet.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 bis 5 enthalten.

Die Aufnahme bzw. Abgabe des Sauerstoffs in der sauerstoffspeichernden Schicht erfolgt über unterschiedliche Wertigkeitsstufen von bestimmten Metalloxiden. Diese sind zweckmäßigerweise Ceroxid oder Europiumoxid.

Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn die Schicht aus sauerstoffspeicherndem Material die Funktion einer Elektroden-schicht eines Gassensors übernimmt, wobei eine Komplettierung des Gassensors durch weitere, funktionelle Schichten, die unterschiedliche Durchlässigkeiten für Sauerstoff aufweisen, zweckmäßig ist.

Bei einer amperometrischen Pumpzelle kann der Sauerstoff aus dem Referenzgas oder aus der Zersetzung von CO₂/H₂O aus dem Abgas stammen.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Gassensors entfalten sich insbesondere, wenn das Steuerungsverfahren nach Anspruch 6 angewendet wird, wonach bei einem Sensor mit amperometrischer Pumpzelle die Regelfrequenz zwischen 0,5 und 50 Hz gewählt wird, wobei die Pumpzelle nur bei $\lambda < 1$ angesteuert wird. Durch geeignete Wahl der Regelfrequenz – etwa im Frequenzbereich der λ -Regelung des Verbrennungsmotors – können optimale Betriebsbedingungen für den Sensor eingestellt werden (Alterungsbeständigkeit, Ansprechverhalten des Sensors).

Im folgenden wird anhand von Ausführungsbeispielen mit den Fig. 1 und 2 die Erfindung näher erläutert. Dabei zeigt

Fig. 1 die Ansicht eines erfindungsgemäßen Sensors im Teilquerschnitt, mit einer Pumpzelle;

Fig. 2 die Ansicht eines erfindungsgemäßen Sensors im Teilquerschnitt, ohne Pumpzelle.

Der Gassensor gemäß Fig. 1 umfaßt einen als Festelektrolyt ausgebildeten Träger 1 aus ZrO₂. Auf der Referenzgasseite dieses Trägers 1 ist eine Referenzelektrode 2 und eine äußere Pumpelektrode 3 aufgebracht, wobei bei entsprechender Schaltung auch beide Funktionen von einer Elektrode übernommen werden können. Auf der Meßgasseite ist gegenüber der äußeren Pumpelektrode 3 eine innere Pumpelektrode 4 aufgebracht, die von einer porösen Isolations-schicht 5, aus Aluminiumoxid, Spinell oder einer Mischung aus Glas-Keramik-Verbundwerkstoffen, überdeckt wird. Durch sie diffundiert der bei Anlegen einer Pumpspannung zwischen den beiden Pumpelektroden 3, 4 austretende Sauerstoff, wobei der dabei zu messende Pumpstrom ein Maß für den Sauerstoffpartialdruck im Meßgas ist. Über der porösen Isolationsschicht 5 ist eine weitere ZrO₂-Schicht 6 angeordnet, die an den Träger 1 aus ZrO₂ angrenzt. Auf die ZrO₂-Schicht 6 folgt die Meßelektrode 7, die von der erfindungsgemäßen, CeO₂ als sauerstoffspeicherndes Material enthaltenden Schicht 8 überdeckt ist. Das Meßgas wirkt nicht direkt auf diese (sauerstoffspeichernde) Schicht 8, sondern muß erst durch eine poröse, äußere Abdeckschicht 9 hindurchdringen. Meßelektrode 7 und Referenzelektrode 2 bilden das zur Messung der Konzentration der reduzierenden Gase im Gasgemisch des Meßgases relevante Elektrodenpaar.

In Fig. 2 ist eine einfache Variante des erfindungsgemäßen Gassensors dargestellt, bei dem die Pumpzelle fehlt. Diese Variante wird vorzugsweise bei überwiegendem (relativ sauerstoffreichen) Abgas und/oder schneller λ -Regelung des Motors ($f \geq 2$ Hz) verwendet. Auf einem Träger 1 aus ZrO₂ ist wie in Fig. 1 auf einer Seite eine Referenzelektrode 2 und auf der anderen Seite eine Meßelektrode 7 angeordnet. Die Meßelektrode 7 wird wiederum von der erfindungsgemäßen Schicht 8 mit beispielsweise sauerstoffspeicherndem CeO₂ überdeckt. Zur Meßgasseite hin sind hier zwei poröse Abdeckschichten 9, 9' aufgebracht.

Patentansprüche

1. Gassensor zur Bestimmung von reduzierenden Gasen in Gasgemischen, insbesondere von H₂ und/oder CO in Abgasen von λ -geregelten Verbrennungsanlagen, mit einem Schichtaufbau, der eine elektrochemische Festkörperkette in Form eines potentiometrischen und/oder eines amperometrischen Meßelementes als Pumpzelle enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Schichtaufbau mindestens eine Schicht (8) aus sauerstoffspeicherndem Material enthält, das während $\lambda \geq$

- 1 Sauerstoff aufnimmt und während $\lambda < 1$ Sauerstoff abgibt.
2. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das sauerstoffspeichernde Material Ceroxid und/oder Europiumoxid enthält. 5
3. Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (8) aus sauerstoffspeicherndem Material selbst eine Elektrode der elektrochemischen Festkörperkette des Gassensors umfaßt.
4. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtaufbau zusätzlich zur Schicht (8) aus sauerstoffspeichernden Material weitere Schichten (5; 6; 9; 9') mit unterschiedlicher Durchlässigkeit für Sauerstoff aufweist. 10 15
5. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer amperometrischen Pumpzelle der Sauerstoff für die Schicht (8) aus sauerstoffspeicherndem Material durch die elektrochemische Zersetzung von $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ aus dem Abgas erzeugt wird. 20
6. Verfahren zur Steuerung des Gassensors nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Schichtaufbau, der ein amperometrisches Meßelement als Pumpzelle enthält, die Regelfrequenz in einem Bereich zwischen 0,5 und 50 Hz liegt, wobei die Pumpzelle nur bei $\lambda < 1$ angesteuert wird. 25

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

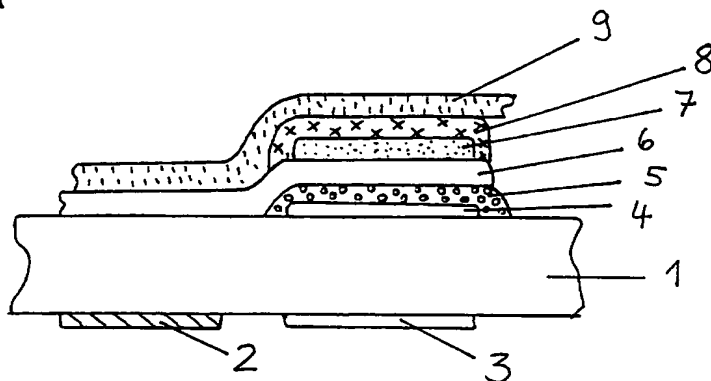


Fig. 2

